

CHEMICAL CONVERSION COATED STEEL SHEET SUPERIOR IN CORROSION RESISTANCE

Publication number: JP2002194558

Publication date: 2002-07-10

Inventor: UEDA KOICHIRO; MORIKAWA SHIGEYASU;
MATSUNO MASANORI; NAKANO TADASHI;
ARIYOSHI YASUMI; TAKETSU HIROBUMI

Applicant: NISSHIN STEEL CO LTD

Classification:

- international: *B32B9/00; B32B15/04; B32B15/18; C23C22/34;
C23C22/36; C23C22/44; C23C22/53; C23C28/00;
B32B9/00; B32B15/04; B32B15/18; C23C22/05;
C23C28/00; (IPC1-7): C23C22/34; B32B9/00;
B32B15/04; B32B15/18; C23C22/36; C23C22/53;
C23C28/00*

- European: C23C22/34; C23C22/36A; C23C22/36D; C23C22/36H;
C23C22/44

Application number: JP20010183044 20010618

Priority number(s): JP20010183044 20010618; JP20000314677 20001016

Report a data error here

Abstract of JP2002194558

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a chemical conversion coated steel sheet of which the corrosion resistance is remarkably improved, by making fluoride coexist with oxide or metalhydroxide in the chemical conversion coating. **SOLUTION:** This chemical conversion coated steel sheet has the chemical conversion coating, which is formed on the surface of a base material of galvanized steel sheet or zinc alloy plated steel sheet, and in which fluoride coexists with oxide or hydroxide, of valve metals such as Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, or W. Oxide or hydroxide and fluoride included in the chemical conversion coating is preferably adjusted so as to have a concentration ratio F/O (an atom ratio) of 1/100 or more. The chemical conversion coating can include soluble or hardly soluble metal phosphate or compound phosphate.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-194558

(P2002-194558A)

(43) 公開日 平成14年7月10日 (2002.7.10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト (参考)
C 2 3 C 22/34		C 2 3 C 22/34	4 F 1 0 0
B 3 2 B 9/00		B 3 2 B 9/00	A 4 K 0 2 6
15/04		15/04	Z 4 K 0 4 4
15/18		15/18	
C 2 3 C 22/36		C 2 3 C 22/36	
審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2001-183044(P2001-183044)	(71) 出願人	000004581 日新製鋼株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番1号
(22) 出願日	平成13年6月18日(2001.6.18)	(72) 発明者	上田 耕一郎 大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式 会社技術研究所内
(31) 優先権主張番号	特願2000-314677(P2000-314677)	(72) 発明者	森川 茂保 大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式 会社技術研究所内
(32) 優先日	平成12年10月16日(2000.10.16)	(74) 代理人	100092392 弁理士 小倉 亘
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 耐食性に優れた化成処理鋼板

(57) 【要約】

【目的】 酸化物又は金属水酸化物に加えてフッ化物を化成処理皮膜に共存させることにより、耐食性が格段に改善された化成処理鋼板を提供する。

【構成】 亜鉛めっき鋼板又は亜鉛合金めっき鋼板を基材とし、Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W等のバルブメタルの酸化物又は水酸化物及びフッ化物が共存する化成処理皮膜が基材表面に形成されている。化成処理皮膜に含まれる酸化物又は水酸化物とフッ化物は、濃度比F/O(原子比率)が1/100以上となるように調整するとが好ましい。化成処理皮膜は、可溶性又は難溶性の金属リン酸塩又は複合リン酸塩を含むことができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 亜鉛めっき鋼板又は亜鉛合金めっき鋼板を基材とし、酸化物が高い絶縁抵抗を示すバルブメタルの酸化物又は水酸化物及びフッ化物が共存する化成処理皮膜が基材表面に形成されていることを特徴とする耐食性に優れた化成処理鋼板。

【請求項 2】 バルブメタルが Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W から選ばれた 1 種又は 2 種以上である請求項 1 記載の化成処理鋼板。

【請求項 3】 化成処理皮膜に含まれる O 及び F の濃度比 F/O が原子比率で 1/100 以上である請求項 1 記載の化成処理鋼板。

【請求項 4】 請求項 1 記載の化成処理皮膜が更に可溶性又は不溶性金属のリン酸塩又は複合リン酸塩を含む化成処理鋼板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐食性に優れた皮膜が形成された化成処理鋼板に関する。

【0002】

【従来の技術】耐食性の良好な鋼材として亜鉛めっき、亜鉛合金めっき等を施した亜鉛めっき鋼板が多用されているが、湿潤雰囲気、排ガス雰囲気、海塩粒子飛散雰囲気等に亜鉛めっき鋼板を長期間放置すると、鋼板表面に白錆が発生し外観が劣化する。白錆の発生は亜鉛めっき鋼板をクロメート処理することにより防止できるが、Cr イオンを含む排液の処理に多大な負担がかかる。そこで、チタン系、ジルコニウム系、モリブデン系、リン酸塩系等の薬液を使用した Cr フリーの化成処理方法が検討されている。

【0003】たとえば、モリブデン系では、モリブデン酸のマグネシウム又はカルシウム塩を含む水溶液に亜鉛めっき鋼材を浸漬処理して防錆皮膜を形成する方法（特公昭 51-2419 号公報）、6 価モリブデン酸化合物を部分還元し、6 価モリブデン/全モリブデンの比を 0.2~0.8 に調整した処理液を鋼材表面に塗布する方法（特開平 6-146003 号公報）等がある。チタン系では、硫酸チタン水溶液及びリン酸を含む処理液を各種めっき鋼板に塗布し、加熱乾燥することにより、耐食性に優れたチタン化合物含有皮膜を形成している（特開平 11-61431 号公報）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】クロム系皮膜は、三価 Cr 及び 6 価 Cr が複合した酸化物、水酸化物からなる皮膜である。難溶性の 3 価 Cr 化合物 Cr₂O₃ 等は、環境遮断機能を呈し、基材の腐食を防止する。他方、6 価 Cr 化合物は、Cr₂O₇²⁻ 等の酸素酸アニオンとなって化成処理皮膜から溶出し、加工等で生じた鋼板露出部と還元反応し難溶性の 3 価 Cr 化合物として再析出する。3 価 Cr 化合物の析出により化成処理皮膜が自己修復さ

れ、優れた防食作用が発現される。

【0005】ところが、クロム系皮膜に代わるものとして提案されているチタン系、ジルコニウム系、リン酸塩系等の皮膜では、クロム系皮膜にみられるような優れた自己修復作用が得られていない。たとえば、チタン系皮膜は、クロム系皮膜と同様にバリア作用のある酸化物や水酸化物からなる連続皮膜として形成されるが、クロム系皮膜と異なり難溶性であることから自己修復作用を呈さない。そのため、化成処理時や成形加工等の際に生じた皮膜欠陥部を起点とする腐食の抑制には有効でない。他の Cr フリー皮膜も、チタン系皮膜と同様に自己修復作用が弱く、腐食抑制効果が不充分である。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、このような問題を解消すべく案出されたものであり、バルブメタルの酸化物又は水酸化物及びフッ化物が共存した化成処理皮膜とすることにより、耐食性が格段に改善された化成処理鋼板を提供することを目的とする。

【0007】本発明の化成処理鋼板は、その目的を達成するため、亜鉛めっき鋼板又は亜鉛合金めっき鋼板を基材とし、酸化物が高い絶縁抵抗を示すバルブメタルの酸化物又は水酸化物及びフッ化物が共存する化成処理皮膜が基材表面に形成されていることを特徴とする。バルブメタルとしては、Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W 等がある。化成処理皮膜に含まれる O 及び F の濃度比 F/O が原子比率で 1/100 以上となるようにフッ化物を含ませるとき、フッ化物起因の自己修復作用が顕著になる。

【0008】化成処理皮膜は、更に可溶性又は難溶性の金属リン酸塩又は複合リン酸塩を含むことができる。可溶性の金属リン酸塩又は複合リン酸塩としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、Mn 等の塩がある。難溶性の金属リン酸塩又は複合リン酸塩としては、Al, Ti, Zr, Hf, Zn 等の塩がある。

【0009】

【作用】本発明の化成処理鋼板は、バルブメタルの酸化物又は水酸化物とフッ化物とを共存させている。バルブメタルは、酸化物が高い絶縁抵抗を示す金属を指し、Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W の 1 種又は 2 種以上が使用される。バルブメタルの酸化物又は水酸化物からなる皮膜は、電子の移動に対する抵抗体として働き、雰囲気中の水分に含まれている溶存酸素による還元反応（下地鋼との酸化反応）が抑えられる。その結果、下地鋼からの金属成分の溶出（腐食）が防止される。なかでも、Ti, Zr, Hf 等の IV 族 A 元素の 4 価化合物は安定な化合物であり、優れた皮膜を形成することから好適な皮膜成分である。

【0010】バルブメタルの酸化物又は水酸化物が連続皮膜として鋼板表面に形成されている場合、電子移動に対する抵抗体として有効に作用するが、実際の化成処理

皮膜では化成処理時や成形加工時における皮膜欠陥の発生が避けられない。皮膜欠陥部では下地鋼が露出するため、所期の腐食抑制作用が期待できない。そこで、本発明においては、バルブメタルの可溶性フッ化物を共存させることによって化成処理皮膜に自己修復作用を付与している。バルブメタルのフッ化物は、雰囲気中の水分に溶解した後、皮膜欠陥部から露出している下地鋼の表面に難溶性酸化物又は水酸化物となって再析出し、皮膜欠陥部を埋める自己修復作用を呈する。

【0011】たとえば、めっき鋼板表面に形成されたチタン系皮膜は、酸化物 $[TiO_2]$ や水酸化物 $[Ti(OH)_3]$ が複合した皮膜である。ミクロ的にみて皮膜厚みが極端に不足する部分やピンホール等の皮膜欠陥部では下地鋼が露出し、腐食の起点になりやすい。この点、従来のクロム系皮膜では可溶性の6価Crが皮膜欠陥部に難溶性3価Cr化合物として析出することにより自己修復作用が発現するが、チタン系皮膜では自己修復作用を期待できない。皮膜厚みを増加することによって皮膜欠陥部を少なくできるが、硬質で延性に乏しいチタン系皮膜は化成処理された鋼板を成形加工する際に鋼板の伸びに追従できず、クラック、カジリ等の欠陥が化成処理皮膜に生じやすくなる。

【0012】これに対し、 X_nTiF_n (X:アルカリ金属、アルカリ土類金属又は NH_4 , $n=1$ 又は 2)、 TiF_n 等のフッ化物を共存させると、フッ化物が化成処理皮膜から溶出し $TiF_n^{2+} + 4H_2O \rightarrow Ti(OH)_3 + 6F^-$ 等の反応によって難溶性の酸化物又は水酸化物となって皮膜欠陥部に再析出し、自己修復作用を呈する。フッ化物としては、酸化物又は水酸化物となる金属と同種又は異種の何れであってもよい。また、バルブメタルとしてMo、W又はVを選択するとき、これら6価酸素酸塩の中には可溶性を示す塩も存在し、自己修復作用を呈するものもある。そのため、化成処理皮膜に含ませるフッ化物に加わる制約が緩和される。

【0013】

【実施の形態】化成処理される原板としては、電気めっき法、熔融めっき法、蒸着めっき法で製造された亜鉛又は亜鉛合金めっき鋼板が使用される。亜鉛合金めっきには、Zn-Al、Zn-Mg、Zn-Ni、Zn-Al-Mg等がある。また、熔融めっきした後で合金化処理を施した合金化亜鉛めっき鋼板も化成処理用原板として使用できる。

【0014】化成処理は塗布型又は反応型の何れであってもよいが、反応型化成処理では処理液の安定性を維持する上からpHを若干低く調整する。以下の説明では、バルブメタルとしてTiを例に採っているが、Ti以外のバルブメタルを使用する場合も同様である。化成処理液は、Tiソースとして可溶性のハロゲン化物や酸素酸塩を含む。Tiのフッ化物はTiソース及びFソースとしても有効であるが、 $(NH_4)F$ 等の可溶性フッ化物を

Fソースとして化成処理液に別途添加する場合もある。具体的なTiソースとしては、 K_nTiF_n (K:アルカリ金属又はアルカリ土類金属, $n=1$ 又は 2)、 $K_2[TiO(COO)_2]$ 、 $(NH_4)_2TiF_6$ 、 $TiCl_4$ 、 $TiOSO_4$ 、 $Ti(SO_4)_2$ 、 $Ti(OH)_3$ 等がある。これらTiソースは、化成処理液を塗布した後で乾燥・焼付けするときに所定組成の酸化物又は水酸化物とフッ化物からなる化成処理皮膜が形成されるように各成分の配合比率が選定される。

10 【0015】Tiソースを化成処理液中にイオンとして安定的に維持する上で、キレート作用のある有機酸を添加することが好ましい。有機酸を添加する場合、金属イオンをキレート化して化成処理液を安定させることから、有機酸/金属イオンのモル比が0.02以上となる添加量に定められる。有機酸としては、酒石酸、タンニン酸、クエン酸、蔞酸、マロン酸、乳酸、酢酸等が挙げられる。なかでも、酒石酸等のオキシカルボン酸やタンニン酸等の多価フェノール類は、処理液を安定化させると共に、フッ化物の自己修復作用を補完する作用も呈し、塗膜密着性の向上にも有効である。可溶性又は難溶性の金属リン酸塩又は複合リン酸塩を化成処理皮膜に含ませるため、各種金属のオルソリン酸塩やポリリン酸塩を添加してもよい。

20 【0016】可溶性の金属リン酸塩又は複合リン酸塩は、化成処理皮膜から溶出して皮膜欠陥部に溶出し、下地鋼のZn、Al等と反応して不溶性リン酸塩を析出することによって、チタンフッ化物の自己修復作用を補完する。また、可溶性リン酸塩が解離する際に雰囲気若若干酸化するため、チタンフッ化物の加水分解、ひいては難溶性チタン酸化物又は水酸化物の生成が促進される。可溶性リン酸塩又は複合リン酸塩を生成する金属にはアルカリ金属、アルカリ土類金属、Mn等があり、各種金属リン酸塩又は各種金属塩と燐酸、ポリ燐酸、リン酸塩として化成処理液に添加される。

30 【0017】難溶性の金属リン酸塩又は複合リン酸塩は、化成処理皮膜に分散し、皮膜欠陥を解消すると共に皮膜強度を向上させる。難溶性リン酸塩又は複合リン酸塩を形成する金属にはAl、Ti、Zr、Hf、Zn等があり、各種金属リン酸塩又は各種金属塩と燐酸、ポリ燐酸、リン酸塩として化成処理液に添加される。

40 【0018】亜鉛合金系めっき鋼板のうちAlを含むめっき層が形成されためっき鋼板では黒変色が発生しやすいが、この場合にFe、Co、Niから選ばれた1種又は2種以上の金属塩を皮膜に存在させることにより黒変色を防止できる。また、厳しい加工等によってめっき層に大きなクラックが生じたものでは、フッ化物、リン酸塩の自己修復作用だけでは不十分な場合が生じる。この場合には、Mo、Wの可溶性6価酸素酸塩を皮膜中に多量存在させることにより、6価クロムと同様の作用を発現させてめっき層のクラックを補修し、耐食性を向上さ

せる。

【0019】化成処理液には、潤滑性の向上に有効なワックスを化成処理皮膜に含ませるため、フッ素系、ポリエチレン系、スチレン系等の有機ワックスやシリカ、二硫化モリブデン、タルク等の無機質潤滑剤等を添加することもできる。低融点の有機ワックスは、皮膜乾燥時に表面にブリードし、潤滑性を発現すると考えられる。高融点有機ワックスや無機系潤滑剤は、皮膜中に分散状態で存在するが、処理皮膜の最表層では島状分布で皮膜表面に露出することによって潤滑性が発現するものと考えられる。

【0020】調製された化成処理液をロールコート法、スピンコート法、スプレー法等で化成処理用原板に塗布し、水洗することなく乾燥することによって、耐食性に優れた化成処理皮膜が亜鉛めっき層又は亜鉛合金めっき層の表層に形成される。化成処理液の塗布量は、十分な耐食性を確保するため 1 mg/m^2 以上のバルブメタル付着量となるように調整することが好ましい。

【0021】形成された化成処理皮膜を蛍光X線、ESCA等で元素分析すると、化成処理皮膜に含まれているO及びF濃度が測定される。測定値から算出した濃度比 F/O （原子比率）と耐食性との関係を調査したところ、濃度比 F/O （原子比率） $1/100$ 以上で皮膜欠陥部を起点とする腐食の発生が大幅に減少した。これは、自己修復作用のあるチタンフッ化物が十分な量で化成処理皮膜中に含まれていることによるものと推察され*

＊る。化成処理皮膜は、常温で乾燥することもできるが、連続操業を考慮すると 50°C 以上に保持して乾燥時間を短縮することが好ましい。ただし、 200°C を超える乾燥温度では、化成処理被膜に含まれている有機成分が熱分解し、有機成分で付与された特性が損なわれることがある。

【0022】化成処理皮膜を形成した後、更に耐食性に優れた有機皮膜を形成することもできる。この種の皮膜として、たとえばウレタン系樹脂、エポキシ樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-アクリル酸共重合体等のオレフィン系樹脂、ポリスチレン等のスチレン系樹脂、ポリエステル、或いはこれらの共重合物又は変性物、アクリル系樹脂等の樹脂皮膜を膜厚 $0.1\sim 5\mu\text{m}$ で化成処理皮膜の上に設けると、クロメート皮膜を凌駕する高耐食性が得られる。或いは、導電性に優れた樹脂皮膜を化成処理皮膜の上に設けることにより、潤滑性が改善され、溶接性も付与される。この種の樹脂皮膜としては、たとえば有機樹脂エマルジョンを静電霧化して塗布する方法（特公平7-115002号公報）で形成できる。

【0023】

【実施例】Tiソース及びFソースを配合し、場合によっては各種金属化合物、有機酸、リン酸塩を添加し、表1の組成をもつ化成処理液を調合した。

【0024】

表1：実施例で使用した化成処理液の浴組成

試験番号	Ti ソース		F ソース		リン酸塩ソース		有機酸		他の金属塩		区分
	Ti 塩	Ti 濃度 (g/l)	フッ化物	F 濃度 (g/l)	リン酸塩	P 濃度 (g/l)	有機酸	濃度 (g/l)		濃度 (g/l)	
1	$(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$	20	(Ti 塩)	47.5	H_3PO_4	40	タンニン酸	4	—	—	本発明例
2	$(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$	12	(Ti 塩)	28.5	$\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	16.9	酒石酸	15	$\text{Mn}(\text{リン酸塩})$	$\text{Mn}:15$	
3	K_2TiF_6	10	(Ti 塩)	23.8	$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$	5	クエン酸	2	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$	$\text{Mo}:3$	
4	$\text{K}_2[\text{TiO}(\text{COO})_2]$	15	$(\text{NH}_4)_2\text{F}$	15	MgHPO_4	24	(Ti 塩)	27.6	$\text{Mg}(\text{リン酸塩})$	$\text{Mg}:19$	
5	$(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$	30	(Ti 塩)	71.3	H_3PO_4	50	タンニン酸	5	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Co}:1$	
6	TiOSO_4	50	$(\text{NH}_4)_2\text{F}$	5	$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$	20	酒石酸	10	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Al}:3$	
7	$(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$	10	(Ti 塩)	23.8	—	—	酒石酸	10	—	—	
8	TiOSO_4	20	—	—	H_3PO_4	5	—	—	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Mg}:3$	比較例
9	—	—	$(\text{NH}_4)_2\text{F}$	10	H_3PO_4	20	タンニン酸	2	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Mg}:5$	

【0025】化成処理用原板としては、板厚 0.5 mm 、片面当りめっき付着量 20 g/m^2 の電気亜鉛めっき鋼板及び板厚 0.5 mm で片面当りめっき付着量 5

0 g/m^2 のZn-6質量%Al-3質量%Mgの合金めっき層が形成された溶融めっき鋼板を使用した。各めっき鋼板を脱脂、酸洗することにより化成処理用原板を

用意した。表1の化成処理液を亜鉛めっき鋼板に塗布し、水洗することなく電気オープンに装入し、板温50～200℃で加熱乾燥した。比較材として、市販のクロメート処理液(ZM-3387:日本バーカライジング株式会社製)を亜鉛めっき鋼板に塗布し、同様に水洗せずに板*

* 温150℃で加熱乾燥した。亜鉛めっき層の表面に形成された化成処理皮膜を分析したところ、表2に示す濃度で各成分が含まれていた。
[0026]

表2: 生成した化成処理皮膜の組成

処理液 No.	原板の 種類	Ti 付着量 (mg/m ²)	化成処理皮膜の元素濃度 (原子%)					区 分
			Ti	O	F	P	他の金属*	
1	A	42	4	70	14	12	—	本 発 明 例
	B	38	4	71	13	12	—	
2	A	31	4	68	14	9	Mn: 5	
	B	34	4	69	13	9	Mn: 5	
3	A	15	7	54	33	5	Mo: 1	
	B	16	7	53	34	5	Mo: 1	
4	A	44	3	78	3	8	Mg: 8	
	B	42	3	78	3	8	Mg: 8	
5	A	54	5	63	19	12	Co: 1	
	B	58	5	66	15	13	Co: 1	
6	A	72	9	84	1	5	Al: 1	
	B	70	9	83	2	5	Al: 1	
7	A	30	10	47	43	—	—	比 較 例
	B	27	10	49	41	—	—	
8	A	51	18	70	—	7	Mg: 5	
	B	49	19	69	—	7	Mg: 5	
9	A	(P: 30)	—	69	11	15	Mg: 5	
	B	(P: 32)	—	67	13	15	Mg: 5	
10	クロメート処理(Cr: 10 mg/m ²)							
11	クロメート処理(Cr: 50 mg/m ²)							

原板の種類 A: 電気亜鉛めっき鋼板 B: Zn-6%Al-3%Mg 合金めっき鋼板

他の金属としては、原板に含まれている Zn, Zn-Al-Mg を含まず (ただし試薬で添加している場合は記載)

皮膜中の原板元素は、電気亜鉛めっき鋼板では Zn: 1~3 質量%, Zn-6%Al-3%Mg 合金めっき鋼板では Zn: 1~3 質量%, Al 及び Mg: 0.1~0.5 質量%

【0027】化成処理された各亜鉛めっき鋼板から試験片を切り出し、平坦部及び加工部の腐食試験に供した。平坦部の腐食試験では、試験片の端面をシールし、JIS Z2371に準拠して35℃の5%NaCl水溶液を噴霧した。塩水噴霧を24, 72, 120時間継続した後、試験片表面に発生した白錆を観察した。試験片表面に占める白錆の面積率が5%以下を◎, 5~10%を○, 10~30%を△, 30~50%を▲, 50%以上を×として平坦部の耐食性を評価した。

【0028】加工部の腐食試験では、めっき層に生じたクラックを介した下地鋼露出部と健全なめっき層との面積比率が1:5になるように試験片を180度曲げ加工

した後、同様な塩水噴霧を24, 48時間継続した。そして、加工部表面に発生した白錆の面積を測定し、加工部表面に占める白錆の面積率が5%以下を◎, 5~10%を○, 10~30%を△, 30~50%を▲, 50%以上を×として加工部の耐食性を評価した。

【0029】表3の調査結果にみられるように、本発明に従って形成された試験番号1~6の化成処理皮膜は、平坦部及び加工部共に従来のクロメート皮膜を凌駕する優れた耐食性を呈することが判る。また、化成処理皮膜が形成された亜鉛めっき層は、樹脂塗膜に対しても優れた密着性を呈した。リン酸塩を含まない試験番号7であっても、試験時間が短い場合に比較的良好な耐食性が得

られた。他方、可溶性のチタンフッ化物を含まない試験
番号8（比較例）では、加工部に生じた皮膜欠陥部を起
点とする腐食が観察された。チタン化合物を含まない試*

* 験番号9（比較例）では、平坦部、加工部共に耐食性が
低下していた。

【0030】

表3：各化成処理鋼板の耐食性

試験 No.	処理液 No.	焼付 温度 (℃)	平坦部の白錆発生率			加工部の白錆発生率		区 分
			24 時間後	72 時間後	120 時間後	24 時間後	48 時間後	
1A	1	150	○	○	○	○	○	本 発 明 例
1B			○	○	○	○	○	
2A	2	80	○	○	○	○	○	
2B			○	○	○	○	○	
3A	3	200	○	○	○	○	○	
3B			○	○	○	○	○	
4A	4	120	○	○	○	○	○	
4B			○	○	○	○	○	
5A	5	100	○	○	○	○	○	
5B			○	○	○	○	○	
6A	6	100	○	○	○	○	○	
6B			○	○	○	○	○	
7A	7	120	○	×	×	○	▲	
7B			○	▲	×	○	▲	
8A	8	150	○	○	△	▲	×	比 較 例
8B			○	○	○	×	×	
9A	9	100	×	×	×	×	×	
9B			▲	×	×	×	×	
10A	10	150	○	△	×	○	×	
10B			○	×	×	△	×	
11A	11	150	○	○	○	▲	×	
11B			○	○	○	○	△	

【0031】

【実施例2】表4の化成処理液を使用し、実施例1と同様に電気亜鉛めっき鋼板及びZn-6%A1-3%Mg合金めっき鋼板を化成処理した。めっき層表面に形成さ

れた化成処理皮膜を分析したところ、表5に示す濃度で各成分が含まれていた。

【0032】

表4：実施例で使用した化成処理液の浴組成

試験番号	バルブメタルソース		F ソース		リン酸塩ソース		有機酸		他の金属塩	
	バルブメタル塩	バルブメタル濃度 (g/l)	フッ化物	F 濃度 (g/l)	リン酸塩	P 濃度 (g/l)	有機酸	濃度 (g/l)		濃度 (g/l)
1	$(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$	10	(Zr 塩)	12.5	H_3PO_4	6	酒石酸	10	—	—
2	$\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$	8	NH_4F	15	$\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	7.9	酒石酸	5	Mn(リン酸塩)	Mn: 7
3	Na_2WO_4 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$	20 1	(Ti 塩)	2.4	H_3PO_4	30	蔞酸	8	—	—
4	TiSO_4 VF_4	20 10	(V 塩)	15	MgHPO_4	12	タンニン酸	5	Mg(リン酸塩)	Mg: 9.3
5	K_2NbF_7	16	(Nb 塩)	22.6	H_3PO_4	20	蔞酸	15	—	—
6	$\text{K}_2\text{MoO}_4\text{F}_6$	20	(Mo 塩)	15.8	$(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$	15	酒石酸	10	—	—
7	H_2TiF_6 V_2O_5	2 20	(Ti 塩)	4.8	$(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$	10	酒石酸	20	—	—
8	$(\text{NH}_4)\text{VO}_3$ $\text{Na}_2(\text{MoO}_4)_2$	5 5	(Mo 塩)	3.7	$(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$	5	クエン酸	5	—	—

【0033】

表5：生成した化成処理皮膜の組成

処理液 No.	原板の種類	バルブメタル付着量 (mg/m ²)	化成処理皮膜の元素濃度 (原子%)				
			バルブメタル	O	F	P	他の金属*
1	A	Zr: 52	Zr: 5	65	22	8	—
	B	Zr: 49	Zr: 5	64	23	8	—
2	A	Zr: 41	Zr: 2	74	13	7	Mn: 4
	B	Zr: 43	Zr: 2	76	11	7	Mn: 4
3	A	W: 40 Ti: 7	W: 2 Ti: 0.5	80	1.5	16	—
	B	W: 40 Ti: 7	W: 2 Ti: 0.5	79	1.5	15	—
4	A	Ti: 44 V: 21	Ti: 6 V: 3	70	9	6	Mg: 6
	B	Ti: 42 V: 20	Ti: 6 V: 3	69	10	6	Mg: 6
5	A	Nb: 61	Nb: 3	64	21	12	—
	B	Nb: 64	Nb: 3	66	19	12	—
6	A	Mo: 51	Mo: 5	71	18	11	—
	B	Mo: 49	Mo: 5	74	10	11	—
7	A	Ti: 1.9 V: 31	Ti: 1 V: 10	76	5	8	—
	B	Ti: 1.8 V: 30	Ti: 1 V: 10	77	4	8	—
8	A	Mo: 21 V: 20	Mo: 3 V: 6	77	7	7	—
	B	Mo: 20 V: 22	Mo: 3 V: 6	78	8	7	—

原板の種類 A:電気亜鉛めっき鋼板 B: Zn-6%Al-3%Mg 合金めっき鋼板

他の金属としては、原板に含まれている Zn, Zn-Al-Mg を含まず (ただし試験で添加している場合は記載)

皮膜中の原板元素は、電気亜鉛めっき鋼板では Zn: 1~3 質量%, Zn-6%Al-3%Mg 合金めっき鋼板では Zn: 1~3 質量%, Al 及び Mg: 0.1~0.5 質量%

【0034】化成処理された亜鉛めっき鋼板から試験片 50 を切り出し、実施例1と同様に耐食試験した。表6の試

験結果にみられるように、本発明に従って化成処理され *耐食性を呈した。

た亜鉛めっき鋼板は、何れも平坦部、加工部共に優れた* 【0035】

表6：各化成処理鋼板の耐食性

試験 No.	処理液 No.	焼付 温度 (℃)	平坦部の白錆発生率			加工部の白錆発生率	
			24 時間後	72 時間後	120 時間後	24 時間後	48 時間後
1A	1	70	○	○	○	○	○
1B			○	○	○	○	○
2A	2	170	○	○	○	○	○
2B			○	○	○	○	○
3A	3	120	○	○	○	○	○
3B			○	○	○	○	○
4A	4	130	○	○	○	○	○
4B			○	○	○	○	○
5A	5	100	○	○	○	○	○
5B			○	○	○	○	○
6A	6	180	○	○	○	○	○
6B			○	○	○	○	○
7A	7	120	○	○	○	○	○
7B			○	○	○	○	○
8A	8	150	○	○	○	○	○
8B			○	○	○	○	○

【0036】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明の化成処理鋼板は、金属の酸化物又は水酸化物及びフッ化物が共存した化成処理皮膜で覆われているため、難溶性の金属酸化物又は水酸化物が環境遮断機能を呈し下地鋼の腐食を防止すると共に、可溶性のフッ化物が自己修復作用を呈する。そのため、成形加工等で欠陥が導入された化成処理皮膜であっても溶出したフッ化物の再析出によって※

※自己修復されるため、皮膜欠陥部を介して下地鋼が露出することがなくなり、優れた耐食性が維持される。更に、リン酸塩又は複合リン酸塩を含ませることにより耐食性が一層向上し、従来のクロメート皮膜に匹敵する優れた耐食性を呈する。しかも、環境に悪影響を及ぼしかねないCrを含まない化成処理皮膜であることから、従来のクロメート処理鋼板に代わる材料として広範な分野で使用される。

【手続補正書】

【提出日】平成14年1月24日（2002. 1. 24）

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 亜鉛めっき鋼板又は亜鉛合金めっき鋼板を基材とし、酸化物が高い絶縁抵抗を示すバルブメタルの酸化物又は水酸化物、及びフッ化物が共存する化成処理皮膜が基材表面に形成されており、化成処理皮膜に含

まれるO及びFの濃度比F/Oが原子比率で1/100以上であることを特徴とする耐食性に優れた化成処理鋼板。

【請求項2】 バルブメタルがTi、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、Wから選ばれた1種又は2種以上である請求項1記載の化成処理鋼板。

【請求項3】 請求項1記載の化成処理皮膜が更に可溶性又は不溶性金属のリン酸塩又は複合リン酸塩を含む化成処理鋼板。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、このような問題を解消すべく案出されたものであり、バルブメタルの酸化物又は水酸化物とフッ化物が共存した化成処理皮膜とすることにより、耐食性が格段に改善された化成処理鋼板を提供することを目的とする。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

*

*【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】本発明の化成処理鋼板は、その目的を達成するため、亜鉛めっき鋼板又は亜鉛合金めっき鋼板を基材とし、酸化物が高い絶縁抵抗を示すバルブメタルの酸化物又は水酸化物とフッ化物が共存する化成処理皮膜が基材表面に形成されており、化成処理皮膜に含まれるO及びFの濃度比F/Oが原子比率で1/100以上であることを特徴とする。バルブメタルとしては、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W等がある。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

FI

キーワード(参考)

C23C 22/53
28/00C23C 22/53
28/00

C

(72)発明者 松野 雅典
大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式
会社技術研究所内

(72)発明者 中野 忠
大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式
会社技術研究所内

(72)発明者 有吉 康実
大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式
会社技術研究所内

(72)発明者 武津 博文
大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式
会社技術研究所内

Fターム(参考) 4F100 AA04B AA05B AA17B AA21B
AA27B AB03A AB18A AB31A
BA02 BA03 BA07 EH46 EH71A
JB02 YY00B

4K026 AA02 AA22 BA03 BB08 CA16
CA18 CA23 CA24 CA28 CA36
CA38 DA02 EB11

4K044 AA02 AB02 BA10 BA12 BA17
BA20 BA21 BB03 BB04 BC02
CA11 CA13 CA16 CA18 CA42
CA53 CA62

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-194558

(43)Date of publication of application : 10.07.2002

(51)Int.Cl.

C23C 22/34

B32B 9/00

B32B 15/04

B32B 15/18

C23C 22/36

C23C 22/53

C23C 28/00

(21)Application number : 2001-183044

(71)Applicant : NISSHIN STEEL CO LTD

(22)Date of filing : 18.06.2001

(72)Inventor : UEDA KOICHIRO
MORIKAWA SHIGEYASU
MATSUNO MASANORI
NAKANO TADASHI
ARIYOSHI YASUMI
TAKETSU HIROBUMI

(30)Priority

Priority number : 2000314677 Priority date : 16.10.2000 Priority country : JP

(54) CHEMICAL CONVERSION COATED STEEL SHEET SUPERIOR IN CORROSION RESISTANCE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a chemical conversion coated steel sheet of which the corrosion resistance is remarkably improved, by making fluoride coexist with oxide or metalhydroxide in the chemical conversion coating.

SOLUTION: This chemical conversion coated steel sheet has the chemical conversion coating, which is formed on the surface of a base material of galvanized steel sheet or zinc alloy plated steel sheet, and in which fluoride coexists with oxide or hydroxide, of valve metals such as Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, or W. Oxide or hydroxide and fluoride included in the chemical conversion coating is preferably adjusted so as to have a concentration ratio F/O (an atom ratio) of 1/100 or more. The chemical conversion coating can include soluble or hardly soluble metal phosphate or compound phosphate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3302684

[Date of registration] 26.04.2002

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The chemical conversion steel plate excellent in the corrosion resistance which uses a galvanized steel sheet or a zinc alloy plating steel plate as a base material, and is characterized by forming in a base material front face the chemical conversion coat with which the oxide or hydroxide, and fluoride of bulb metal in which insulation resistance with expensive oxide is shown coexist.

[Claim 2] The chemical conversion steel plate according to claim 1 which is one sort as which bulb metal was chosen from Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, and W, or two sorts or more.

[Claim 3] The chemical conversion steel plate according to claim 1 whose ratio-of-concentration F/O of O and F which are contained in a chemical conversion coat is 1/100 or more at the rate of an atomic ratio.

[Claim 4] The chemical conversion steel plate with which a chemical conversion coat according to claim 1 contains the phosphate or compound phosphate of fusibility or an insoluble metal further.

[Translation done.]

coat, and by reactions, such as $\text{TiF}_6^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ti}(\text{OH})_4 + 9\text{F}^-$, a fluoride will turn into a poorly soluble oxide or a hydroxide, will re-deposit in a coat defective part, and will present a self-repair operation. As a fluoride, you may be the metal used as an oxide or a hydroxide, congener, or any of a different kind. Moreover, when choosing Mo, W, or V as a bulb metal, the salt which shows fusibility also exists in these 6 ***** and there are some which present a self-repair operation. Therefore, the constraint which joins the fluoride included in a chemical conversion coat is eased.

[0013]

[Embodiment of the Invention] As a negative by which chemical conversion is carried out, the zinc or the zinc alloy plating steel plate manufactured by electroplating, the hot-dipping method, and the vacuum evaporation galvanizing method is used. There are Zn-aluminum, Zn-Mg, Zn-nickel, Zn-aluminum-Mg, etc. in zinc alloy plating. Moreover, after carrying out hot dipping, the alloying galvanized steel sheet which performed alloying processing can also be used as a negative for chemical conversion.

[0014] Although chemical conversion may be any of a spreading mold or a reaction type, in reaction type chemical conversion, pH is low adjusted a little from from [when maintaining the stability of processing liquid]. Although Ti is taken for the example as a bulb metal in the following explanation, it is also the same as when using bulb metal other than Ti. Chemical conversion liquid contains the halogenide and oxygen acid salt of fusibility as the Ti source. Although the fluoride of Ti is effective also as Ti source and the F source, it may be separately added in chemical conversion liquid by using fusibility fluorides, such as $\text{F}(\text{NH}_4)$, as F source. As the concrete Ti source, there are K_2TiF_6 (K: alkali metal or alkaline earth metal, n: 1, or 2), $\text{K}_2[\text{Ti}(\text{COO})_2]2(\text{NH}_4)$, TiF_6 , TiCl_4 , TiOSO_4 and $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, and $\text{Ti}(\text{OH})_4$ grade. When drying and burning these Ti source after it applies chemical conversion liquid, the rate of a compounding ratio of each component is selected so that the chemical conversion coat which consists of the oxide or hydroxide, and fluoride of a predetermined presentation may be formed.

[0015] It is desirable to add an organic acid with a chelate effect, when maintaining Ti source stably as ion in chemical conversion liquid. Since a metal ion is chelated and chemical conversion liquid is stabilized when adding an organic acid, the mole ratio of an organic acid/metal ion is set to the addition which becomes 0.02 or more. As an organic acid, a tartaric acid, a tannic acid, a citric acid, oxalic acid, a malonic acid, a lactic acid, an acetic acid, etc. are mentioned. Especially, they also present the operation which complements a self-repair operation of a fluoride, and are effective also in improvement in paint film adhesion while polyhydric phenols, such as hydroxy acid, such as a tartaric acid, and a tannic acid, stabilize processing liquid. In order to include fusibility, poorly soluble metallic phosphate, or compound phosphate in a chemical conversion coat, orthophosphate and the polyphosphate of various metals may be added.

[0016] The metallic phosphate or the compound phosphate of fusibility is eluted from a chemical conversion coat, is eluted in a coat defective part, and complements a self-repair operation of a titanium fluoride by reacting with Zn of substrate steel, aluminum, etc. and depositing insoluble phosphate. Moreover, in case fusibility phosphate dissociates, in order that an ambient atmosphere may acidify a little, generation of hydrolysis of a titanium fluoride as a result a poorly soluble titanic-acid ghost, or a hydroxide is promoted. There are alkali metal, alkaline earth metal, Mn, etc. in the metal which generates fusibility phosphate or compound phosphate, and it is added by chemical conversion liquid as various metallic phosphate or various metal salts, and phosphoric acid, polyphosphoric acid and phosphate.

[0017] It distributes to a chemical conversion coat, and poorly soluble metallic phosphate or poorly soluble compound phosphate raises a film strength while canceling a coat defect. There are aluminum, Ti, Zr, Hf, Zn, etc. in the metal which forms poorly soluble phosphate or compound phosphate, and it is added by chemical conversion liquid as various metallic phosphate or various metal salts, and phosphoric acid, polyphosphoric acid and phosphate.

[0018] Although it is easy to generate a black discoloration color in the plating steel plate in which the plating layer which contains aluminum among zinc alloy system plating steel plates was formed, a black discoloration color can be prevented by making one sort or two sorts or more of metal salts chosen from Fe, Co, and nickel in this case exist in a coat. Moreover, the case where

what the big crack produced in the plating layer is inadequate only in a self-repair operation of a fluoride and phosphate arises by severe processing etc. In this case, by recognizing abundant existence of the fusibility 6 ***** of Mo and W into a coat, the same operation as hexavalent chromium is made to discover, the crack of a plating layer is repaired, and corrosion resistance is raised.

[0019] In chemical conversion liquid, since a wax effective in lubricative improvement is included in a chemical conversion coat, minerals lubricant, such as organic waxes, such as a fluorine system, a polyethylene system, and a styrene system, a silica and molybdenum disulfide, and talc, etc. can also be added. Bleeding of the organic wax of a low-melt point is carried out to a front face at the time of coat desiccation, and it is thought that lubricity is discovered. Although a high-melting organic wax and inorganic system lubricant exist in the state of distribution in a coat, they are considered that lubricity is discovered by exposing to a coat front face by island-shape distribution in the outermost layer of a processing coat.

[0020] The chemical conversion coat excellent in corrosion resistance is formed in the surface of a galvanization layer or a zinc alloy plating layer by drying without applying the prepared chemical conversion liquid to the negative for chemical conversion, and rinsing it with the roll coat method, a spin coat method, a spray method, etc. As for the coverage of chemical conversion liquid, it is desirable to adjust so that it may become two or more 1 mg/m² bulb metal coating weight in order to secure sufficient corrosion resistance.

[0021] If elemental analysis of the formed chemical conversion coat is carried out by fluorescence X rays, ESCA, etc., O and F concentration which are contained in the chemical conversion coat will be measured. When the relation between ratio-of-concentration F/O (rate of an atomic ratio) computed from measured value and corrosion resistance was investigated, generating of the corrosion on the basis of a coat defective part decreased sharply by 1/100 or more ratio-of-concentration F/O (rate of an atomic ratio). This is imagined to be what is depended on the titanium fluoride with a self-repair operation being contained in a chemical conversion coat in sufficient amount. Although it can also dry in ordinary temperature, when continuation operation is taken into consideration, as for a chemical conversion coat, it is desirable to hold at 50 degrees C or more, and to shorten the drying time. However, in the drying temperature exceeding 200 degrees C, the organic component contained in the chemical conversion coat pyrolyzes, and the property given by the organic component may be spoiled.

[0022] After forming a chemical conversion coat, the organic component which was further excellent in corrosion resistance can also be formed. As this kind of a coat, if resin coats, such as styrene resin, such as olefin system resin, such as for example, urethane system resin, an epoxy resin, polyethylene, polypropylene, and an ethylene-acrylic-acid copolymer, and polystyrene, polyester, these copolymerization objects or a denaturation object, and acrylic resin, are prepared on a chemical conversion coat by 0.1-5 micrometers of thickness, the high corrosion resistance which exceeds a chromate film will be acquired. Or by preparing the resin coat excellent in conductivity on a chemical conversion coat, lubricity is improved and weldability is also given. It can form by the approach (JP 7-115002B) of carrying out electrostatic atomization and applying an organic resin emulsion as this kind of a resin coat, for example.

[0023]

[Example] Ti source and F source were blended, various metallic compounds, an organic acid, and phosphate were added depending on the case, and chemical conversion liquid with the presentation of Table 1 was prepared.

[0024]

表 1 : 実施例で使用した化成処理液の組成

試 験 番 号	Ti ソース		P ソース		リン酸ソーソース		有機酸		他の金属塩	区 分
	Ti 濃度 (g/l)	Ti 濃度 (g/l)	フッ化物 (g/l)	P 濃度 (g/l)	リン酸濃度 (g/l)	P 濃度 (g/l)	有機酸	濃度 (g/l)		
1	(NH ₄) ₂ TFP	20	(Ti 塩)	47.5	H ₃ PO ₄	40	タンニン酸	4	—	—
2	(NH ₄) ₂ TFP	12	(Ti 塩)	28.5	Na ₂ (H ₂ PO ₄)	16.9	酒石酸	15	Mn(II) 鹽	Mn:15
3	K ₂ TFP	10	(Ti 塩)	23.8	(NH ₄) ₂ H ₂ PO ₄	5	クエン酸	2	(NH ₄) ₂ MgO ₄	Mg:3
4	K ₂ TFP(COO) ₂	15	(NH ₄) ₂ P	15	MgHPO ₄	24	(Ti 塩)	27.8	Mg(II) 鹽	Mg:19
5	(NH ₄) ₂ TFP	30	(Ti 塩)	71.3	H ₃ PO ₄	50	タンニン酸	5	Cu(NO ₃) ₂	Cu:1
6	TiOSO ₄	50	(NH ₄) ₂ P	5	(NH ₄) ₂ H ₂ PO ₄	20	酒石酸	10	Al(NO ₃) ₃	Al:3
7	(NH ₄) ₂ TFP	10	(Ti 塩)	23.8	—	—	酒石酸	10	—	—
8	TiOSO ₄	20	—	—	H ₃ PO ₄	5	—	—	Mg(NO ₃) ₂	Mg:3
9	—	—	(NH ₄) ₂ P	10	H ₃ PO ₄	20	タンニン酸	2	Mg(NO ₃) ₂	Mg:5

[0025] As a negative for chemical conversion, the board thickness of 0.5mm, the plating coating weight per one side of 20g/the electrolytic zinc-coated carbon steel sheet of m2, and board thickness used the hot-dipping steel plate with which the alloy-plating layer of Zn-6 mass % aluminum-3 mass %Mg of plating coating weight 50 g/m² was formed per one side by 0.5mm. The negative for chemical conversion was prepared for each plating steel plate cleaning and by carrying out acid washing. It inserted in electric oven, without having applied the chemical conversion liquid of Table 1 to the galvanized steel sheet, and rinsing it, and stoving was carried out at 50-200 degrees C of board temperature. As comparison material, commercial chromate treatment liquid (ZM-3387: Nihon Parkerizing Co., Ltd. make) was applied to the galvanized steel sheet, and stoving was carried out at 150 degrees C of board temperature, without rinsing similarly. When the chemical conversion coat formed in the front face of a galvanization layer was analyzed, each component was contained by the concentration shown in Table 2.

[0026]

表 2 : 生成した化成処理皮膜の組成

処 理 液 No.	原板の 種類	Ti 付着量 (mg/m ²)	化成処理皮膜の元素濃度 (原子%)					区 分
			Ti	O	F	P	他の金属*	
1	A	42	4	70	14	12	—	本
	B	38	4	71	13	12	—	
2	A	31	4	68	14	9	Mn: 5	本
	B	34	4	69	13	9	Mn: 5	
3	A	15	7	54	33	5	Mg: 1	本
	B	16	7	53	34	5	Mg: 1	
4	A	44	3	78	3	8	Mg: 8	発
	B	42	3	78	3	8	Mg: 8	
5	A	54	5	63	19	12	Co: 1	明
	B	58	5	65	15	13	Co: 1	
6	A	72	9	84	1	5	Al: 1	例
	B	70	9	83	2	5	Al: 1	
7	A	30	10	47	43	—	—	比
	B	27	10	49	41	—	—	
8	A	51	18	70	—	7	Mg: 5	較
	B	49	19	69	—	7	Mg: 5	
9	A	(P: 80)	—	69	11	15	Mg: 5	例
	B	(P: 32)	—	67	13	15	Mg: 5	
10	クロメート処理 (Cr: 10 mg/m ²)							
11	クロメート処理 (Cr: 50 mg/m ²)							

原板の種類 A:電圧処理めっき鋼板 B: Zn-6%Al-8%Mg 合金めっき鋼板
他の金属としては、原板に含まれている Zn, Zn-Al-Mg を含まず (ただし
試験で添加している場合は除く)
皮膜中の原板元素は、電圧処理めっき鋼板では Zn: 1~3 質量%, Zn-6%Al
-8%Mg 合金めっき鋼板では Zn: 1~3 質量%, Al 及び Mg: 0.1~0.5 質量%

[0027] Each piece of a galvanized steel sheet blank test by which chemical conversion was carried out was started, and the corrosion test of a flat part and the processing section was presented. In the corrosion test of a flat part, the seal of the end face of a test piece is carried out, and it is JIS Based on Z2371, the NaCl water solution was sprayed 5 35-degree C. After continuing a salt fog for 24 or 72.120 hours, the white rust generated on the test piece front face was observed. the rate of area of the white rust occupied on a test piece front face -- the corrosion resistance of a flat part was evaluated, having used [5% or less / O and 5 - 10%] 50% or more as x for O and 10 - 30% having used ** and 30 - 50% as **.

[0028] In the corrosion test of the processing section, after carrying out bending of the test piece 180 degrees so that the rate of surface ratio of the substrate steel outcrop through the crack produced in the plating layer and a healthy plating layer may be set to 1:5, the same salt fog was continued for 24 or 48 hours, and the rate of area of the white rust which measures the area of the white rust generated on the processing section front face, and is occupied on a processing section front face -- the corrosion resistance of the processing section was evaluated, having used [5% or less / O and 5 - 10%] 50% or more as x for O and 10 - 30% having used ** and 30 - 50% as **.

[0029] It turns out that the chemical conversion coat of the test numbers 1-6 formed according to this invention presents the outstanding corrosion resistance to which a flat part and the

processing section exceed the conventional chromate film so that the results of an investigation of Table 3 may see. Moreover, the galvanization layer in which the chemical conversion coat was formed presented the adhesion which was excellent also to the resin paint film. Even if it was the test number 7 which does not contain phosphate, when test time was short, comparatively good corrosion resistance was acquired. On the other hand, in the test number 8 (example of a comparison) which does not contain the titanium fluoride of fusibility, the corrosion on the basis of the coat defective part produced in the processing section was observed. Corrosion resistance was falling [a flat part and the processing section] in the test number 9 (example of a comparison) which does not contain a titanium compound.

[0030]

表 3 : 各 化 成 処 理 鋼 板 の 耐 食 性

試験 No.	処理液 No.	処理温度 (℃)	平均部の白錆発生率				区 分
			24 時間後	72 時間後	120 時間後	加工後の白錆発生率 24 時間後 48 時間後	
1A	1	180	○	○	○	○	○
1B	1	180	○	○	○	○	○
2A	2	80	○	○	○	○	○
2B	2	80	○	○	○	○	○
3A	3	200	○	○	○	○	○
3B	3	200	○	○	○	○	○
4A	4	120	○	○	○	○	○
4B	4	120	○	○	○	○	○
5A	5	100	○	○	○	○	○
5B	5	100	○	○	○	○	○
6A	6	100	○	○	○	○	○
6B	6	100	○	○	○	○	○
7A	7	120	○	×	×	○	△
7B	7	120	○	△	×	○	△
8A	8	180	○	○	△	△	×
8B	8	180	○	○	○	×	×
9A	9	100	×	×	×	×	×
9B	9	100	△	×	×	×	×
10A	10	180	○	△	×	○	×
10B	10	180	○	×	×	△	×
11A	11	180	○	○	○	△	×
11B	11	180	○	○	○	○	△

[0031]

[Example 2] The chemical conversion liquid of Table 4 was used and chemical conversion of an electrolytic zinc-coated carbon steel sheet and the Zn-6%Aluminum-3%Mg alloy-plating steel plate was carried out like the example 1. When the chemical conversion coat formed in the plating layer front face was analyzed, each component was contained by the concentration shown in Table 5.

[0032]

表 4 : 実 験 例 で 使 用 し た 化 成 処 理 液 の 溶 液 成

試 験 番 号	バルブメタルソース		F ソース		リン酸塩ソース		有機酸		他の金属塩	
	バルブメタル 濃度 (g/l)	フッ化物 (g/l)	F 濃度 (g/l)	リン酸塩 (g/l)	P 濃度 (g/l)	有機酸	濃度 (g/l)	濃度 (g/l)	濃度 (g/l)	濃度 (g/l)
1	(NH ₄) ₂ ZrF ₆	10	(Zr 塩)	12.5	H ₃ PO ₄	8	酒石酸	10	—	—
2	Zn(SO ₄) ₇	8	NH ₄ F	15	Mg(H ₂ PO ₄) ₂	7.5	酒石酸	5	Mg(リン酸塩)	Mg: 7
3	NH ₄ WO ₄ (NH ₄) ₂ TiF ₆	20 1	(Ti 塩)	2.4	H ₃ PO ₄	30	酢酸	8	—	—
4	TiSO ₄ VF ₃	20 10	(V 塩)	15	MgHPO ₄	12	タンニン酸	5	Mg(リン酸塩)	Mg: 3.3
5	K ₂ NbF ₇	18	(Nb 塩)	22.5	H ₃ PO ₄	50	酢酸	15	—	—
6	K ₂ (MnO ₄) ₂	20	(Mn 塩)	15.5	(NH ₄) ₂ H ₂ PO ₄	15	酒石酸	10	—	—
7	H ₂ TiF ₆ V ₂ O ₅	8 20	(Ti 塩)	4.8	(NH ₄) ₂ H ₂ PO ₄	10	酒石酸	20	—	—
8	(NH ₄) ₂ VO ₄ N ₂ O ₄ (MnO ₄) ₂	5 5	(Mn 塩)	3.7	(NH ₄) ₂ H ₂ PO ₄	5	クエン酸	5	—	—

[0033]

表 5 : 生 成 し た 化 成 処 理 皮 膜 の 組 成

処理液 No.	基板の 種類	バルブメタル 付着量 (mg/cm ²)	化成処理皮膜の元素濃度 (原子%)					
			バルブメタル	O	F	P	他の金属	他の金属
1	A	Zr: 52	Zr: 5	65	22	8	—	—
	B	Zr: 49	Zr: 5	64	23	8	—	—
2	A	Zr: 41	Zr: 2	74	13	7	Mn: 4	—
	B	Zr: 43	Zr: 2	76	11	7	Mn: 4	—
3	A	W: 40 Ti: 7	W: 2 Ti: 0.5	80	1.5	1.5	—	—
	B	W: 40 Ti: 7	W: 2 Ti: 0.5	79	1.5	1.5	—	—
4	A	Ti: 44 V: 21	Ti: 6 V: 3	70	9	6	Mg: 6	—
	B	Ti: 42 V: 20	Ti: 6 V: 3	69	10	6	Mg: 6	—
5	A	Nb: 61	Nb: 3	64	21	12	—	—
	B	Nb: 64	Nb: 3	66	19	12	—	—
6	A	Mg: 51	Mg: 5	71	13	11	—	—
	B	Mg: 49	Mg: 5	74	10	11	—	—
7	A	Ti: 19 V: 31	Ti: 1 V: 10	76	6	8	—	—
	B	Ti: 18 V: 30	Ti: 1 V: 10	77	4	8	—	—
8	A	Mg: 21 V: 20	Mg: 3 V: 6	77	7	7	—	—
	B	Mg: 20 V: 22	Mg: 3 V: 6	78	6	7	—	—

基板の種類 A: 電気亜めっき鋼板 B: Zn-6%Al-3%Mg 合金めっき鋼板

他の金属としては、基板に含まれている Zn、Zn-Al-Mg を含まず (ただし試薬で添加している場合は記載)

皮膜中の基板元素は、電気亜めっき鋼板では Zn: 1~3 質量%, Al: 0.1~0.5 質量%, Zn-6%Al-3%Mg 合金めっき鋼板では Zn: 1~3 質量%, Al: 0.1~0.5 質量%

[0034] The piece of a galvanized steel sheet blank test by which chemical conversion was carried out was started, and the corrosion test was carried out like the example 1. Each galvanized steel sheet by which chemical conversion was carried out according to this invention presented the corrosion resistance excellent in a flat part and the processing section so that the test result of Table 6 might see.

[0035]

表 6 : 各化成処理鋼板の耐食性

試験 No.	処理試 No.	焼付 温度 (℃)	平地部の白錆発生率			加工部の白錆発生率		
			24 時間後	72 時間後	120 時間後	24 時間後	72 時間後	48 時間後
1A	1	70	○	○	○	○	○	○
1B			○	○	○	○	○	○
2A	2	170	○	○	○	○	○	○
2B			○	○	○	○	○	○
3A	3	120	○	○	○	○	○	○
3B			○	○	○	○	○	○
4A	4	130	○	○	○	○	○	○
4B			○	○	○	○	○	○
5A	5	100	○	○	○	○	○	○
5B			○	○	○	○	○	○
6A	6	180	○	○	○	○	○	○
6B			○	○	○	○	○	○
7A	7	120	○	○	○	○	○	○
7B			○	○	○	○	○	○
8A	8	160	○	○	○	○	○	○
8B			○	○	○	○	○	○

[0036]

[Effect of the Invention] As explained above, since the chemical conversion steel plate of this invention is covered by the chemical conversion coat with which an oxide or a metal hydroxide, and a metal fluoride coexisted, while a poorly soluble metallic oxide or a poorly soluble hydroxide presents an atmospheric isolation function and prevents the corrosion of substrate steel, the fluoride of fusibility presents a self-repair operation. Therefore, since self-repair is carried out by re-deposit of the fluoride eluted even if it was the chemical conversion coat into which the defect was introduced by fabrication etc., it is lost that substrate steel is exposed through a coat defective part, and the outstanding corrosion resistance is maintained. Furthermore, by including phosphate or compound phosphate, corrosion resistance improves further and the outstanding corrosion resistance which is equal to the conventional chromate film is presented. And it is used in a field extensive as an ingredient which replaces the conventional chromate treatment steel plate from it being the chemical conversion coat which does not contain Cr which may have a bad influence on an environment.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPII are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

WRITTEN AMENDMENT

-----[a procedure revision]

[Filing Date] January 24, Heisei 14 (2002. 1.24)

[Procedure amendment 1]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] Claim

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[Claim(s)]

[Claim 1] The chemical conversion steel plate excellent in the corrosion resistance which uses a galvanized steel sheet or a zinc alloy plating steel plate as a base material, and is characterized by ratio-of-concentration F/O of O and F which the chemical conversion coat with which the oxide of bulb metal in which insulation resistance with expensive oxide is shown or a hydroxide, and a fluoride coexist is formed in the base material front face, and are contained in a chemical conversion coat being 1/100 or more at the rate of an atomic ratio.

[Claim 2] The chemical conversion steel plate according to claim 1 which is one sort as which bulb metal was chosen from Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, and W, or two sorts or more.

[Claim 3] The chemical conversion steel plate with which a chemical conversion coat according to claim 1 contains the phosphate or compound phosphate of fusibility or an insoluble metal further.

[Procedure amendment 2]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0006

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[0006]

[Means for Solving the Problem] this invention is thought out that such a problem should be solved and aims at offering the chemical conversion steel plate with which corrosion resistance was markedly alike with the steel plate and has been improved by considering as the chemical conversion coat with which the oxide or hydroxide, and fluoride of bulb metal coexisted.

[Procedure amendment 3]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0007

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[0007] In order that the chemical conversion steel plate of this invention may attain the purpose, a galvanized steel sheet or a zinc alloy plating steel plate is used as a base material, the chemical conversion coat with which the oxide or hydroxide, and fluoride of the bulb metal which shows insulation resistance with expensive oxide coexist is formed in the base material front face, and ratio-of-concentration F/O of O and F which are contained in a chemical conversion coat is characterized by being 1/100 or more at the rate of an atomic ratio. As a bulb metal,

there are Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, etc.

[Translation done.]